

22

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-325348

(43)Date of publication of application : 10.12.1996

(51)Int.Cl.

C08G 18/48

C08G 18/65

C08J 5/00

C08L 75/04

(21)Application number : 07-284426

(71)Applicant : DAVIDSON TEXTRON INC

(22)Date of filing : 06.10.1995

(72)Inventor : HUMPHREY WILLIAM M
GERARD VICTOR E

(30)Priority

Priority number : 94 319614 Priority date : 07.10.1994 Priority country : US

(54) LIGHT STABLE ALIPHATIC THERMOPLASTIC URETHANE ELASTOMER AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a light stable aliphatic thermoplastic urethane elastomer useful for automobile interior components, etc., which comprises a specific polyol, a chain extender, an organic diisocyanate and an ultraviolet stabilizer, etc.

SOLUTION: The subject elastomer comprises a reaction product of (A) a polyol such as polyether/polyol or the like having less than 0.02 meq/g end- group unsaturation and an improved light stability, (B) a chain extender such as 1,4-butanediol or the like, (C) an organic diisocyanate such as m- tetramethylxylene diisocyanate or the like, (D) one or more ultraviolet stabilizer, (E) an antioxidant, (F) one or more pigment and (G) an urethane catalyst, wherein the component D is present in a proportion of about from 1/1 to 2/1 at a concentration of about from 0.25 to 2.0% at a total concentration of about from 0.1 to 2.0%, the component E is present at a total concentration of from 0.10 to 1.0% and the component F is present at a total concentration of from 0.90 to 2.0%. The elastomer withstands Xenon arc artificial weathering with DE \leq 3.00 after an exposure of 2,450 kilojoules.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.08.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-22505

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 22.11.2005

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-325348

(43) 公開日 平成8年(1996)12月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/48	ND Z		C 0 8 G 18/48	ND Z
18/65	NEX		18/65	NEX
C 0 8 J 5/00	CFF		C 0 8 J 5/00	CFF
C 0 8 L 75/04	NFY		C 0 8 L 75/04	NFY

審査請求 未請求 請求項の数61 F D (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平7-284426

(22) 出願日 平成7年(1995)10月6日

(31) 優先権主張番号 3 1 9 6 1 4

(32) 優先日 1994年10月7日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 591019151

デイビッドソン・テクストロン・インコーポ
レイテッド

アメリカ合衆国03820-1504ニューハンプ
シャー州ドーバー、インダストリアル・パ
ーク (番地なし)

(72) 発明者 ウィリアム・エム・ハンフリー

アメリカ合衆国ニューハンプシャー州ドー
バー、タトル・レイン61

(72) 発明者 ビクター・イー・ジェラード

アメリカ合衆国ニューハンプシャー州ロチ
ェスター、コーミア・パーク24

(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光安定性脂肪族熱可塑性ウレタンエラストマー及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】 光安定性脂肪族熱可塑性ウレタンエラストマー及びその製造法を提供する。

【解決手段】 改善された光安定性のポリエーテル／ポリオールをベースとした脂肪族熱可塑性ウレタンエラストマーが低末端不飽和度を有するポリオールと有機ジイソシアネートとの反応から製造される。このエラストマーは、2450キロジュールの暴露後にDE \leq 3.00でキセノンアーク人工暴露に耐えることができるエラストマーを生成させるように、紫外線安定剤が0.25%～2.0%の範囲の濃度で0.1%～2.0%の範囲の総濃度で存在し、酸化防止剤がほぼ0.10%～1.0%の範囲の総濃度で存在し、着色剤／顔料が1.0%～2.0%の範囲の総濃度で存在することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 改善された光安定性のポリエーテル／ポリオールをベースとした脂肪族熱可塑性ウレタンエラストマーであって、該エラストマーが

- (a) ポリオール、
- (b) 連鎖延長剤、
- (c) 有機ジイソシアネート、
- (d) 少なくとも 1 種の紫外線安定剤、
- (e) 酸化防止剤、
- (f) 少なくとも 1 種の顔料、及び
- (g) ウレタン触媒の反応生成物からなり、
- (h) 該紫外線防止剤がほぼ 1 : 1 ~ 2 : 1 の範囲の比率でほぼ 0.25 % ~ 2.0 % の範囲の濃度でほぼ 0.1 % ~ 2.0 % の範囲の総濃度で存在し、該酸化防止剤がほぼ 0.10 % ~ 1.0 % の範囲の総濃度で存在し、該顔料がほぼ 0.90 % ~ 2.0 % の範囲の総濃度で存在し、これによって該エラストマーが 2450 キロジュールの暴露後に $DE \leq 3.00$ でキセノンアーク人工屋外暴露に耐えることができるようにさせたものであることを特徴とする、光安定性脂肪族熱可塑性ウレタンエラストマー。

【請求項 2】 該紫外線安定剤の比率が 2 : 1 である請求項 1 記載のエラストマー。

【請求項 3】 該紫外線安定剤の濃度が 2.0 % である請求項 1 記載のエラストマー。

【請求項 4】 該酸化防止剤の濃度がほぼ 0.25 % ~ 0.75 % である請求項 1 記載のエラストマー。

【請求項 5】 該顔料の濃度がほぼ 1.0 % ~ 1.94 % である請求項 1 記載のエラストマー。

【請求項 6】 該ポリオールが 0.02 meq/g 未満の末端基不飽和を有する請求項 1 記載のエラストマー。

【請求項 7】 該連鎖延長剤が 1, 4-ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ペンタンジオール、3-メチルペンタン-1, 5-ジオール、ヘキサジオール、HQEE [ヒドロキノビス (2-ヒドロキシエチル) エーテル]、CHDM (1, 4-シクロヘキサジメタノール) 及び HBP A (水素化ビスフェノール A) よりなる群から選択される請求項 1 記載のエラストマー。

【請求項 8】 該有機ジイソシアネートが m-テトラメチルキシレンジイソシアネート (TMXDI)、p-テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ジベンジルジイソシアネート、キシレンジイソシアネート (XDI)、3, 3'-ビストルエン-4, 4'-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、水素化MDI、水素化XDI、シクロヘキサジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、これらの混合物及びこれらの誘導体よりなる群から選択される請求項 1 記載のエラストマー。

【請求項 9】 該少なくとも 1 種の紫外線安定剤がヒンダードアミン光安定剤である請求項 1 記載のエラストマー。

【請求項 10】 該ヒンダードアミン光安定剤がビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-1-4-ピペリジニル) セバケートである請求項 9 記載のエラストマー。

【請求項 11】 該少なくとも 1 種の紫外線安定剤がヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールである請求項 1 記載のエラストマー。

【請求項 12】 該ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールがポリ (オキシ-1, 2-エタンジイル), α -[3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロピル]- ω -ヒドロキシ-及びポリ (オキシ-1, 2-エタンジイル), α -[3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロピル]- ω -[3-[(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロピル]- (ケミカルアブストラクツ No. 104810-47-1) と 300 の分子量のポリエチレングリコール (ケミカルアブストラクツ No. 25322-68-3) とのベンゾトリアゾール混合物である請求項 1 記載のエラストマー。

【請求項 13】 該酸化防止剤が [テトラキス (メチレン (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシシナメート)) メタン]、[オクタデシル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート]、[エチレンビス (オキシエチレン) ビス (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルヒドロシナメート)] 及びバノックス 830 (R. T. バンデルビルト社) (フェノール化合物、アルキル化ジフェニルアミン及びトリアルキルホスファイトのブレンド) よりなる群から選択される請求項 1 記載のエラストマー。

【請求項 14】 該顔料がカーボンブラック、二酸化チタン、コモフタルレッド BPP、フタロシアニンブルーレッドシェード、イエローアイロンオキサイド及びキナクリドンバイオレットよりなる群から選択される請求項 1 記載のエラストマー。

【請求項 15】 光安定性の自動車内装用部品であって、該部品が

- (a) ポリオール、
- (b) 連鎖延長剤、
- (c) 有機ジイソシアネート、
- (d) 少なくとも 1 種の紫外線安定剤、
- (e) 酸化防止剤、
- (f) 少なくとも 1 種の顔料、及び
- (g) ウレタン触媒

(h) 該紫外線防止剤が0.25%~2.0%の範囲の濃度で0.1%~2.0%の範囲の総濃度で存在し、該酸化防止剤が0.10%~1.0%の範囲の総濃度で存在し、該顔料が0.90%~2.0%の範囲の総濃度で存在し、これによって該エラストマーが2450キロジュールの暴露後に $DE \leq 3.00$ でキセノンアーク人工屋外暴露に耐えることができるようにさせたものであることを特徴とする、光安定性の自動車内装用部品。

【請求項 17】 該紫外線安定剤の濃度が 2.0 %である請求項 15 記載の自動車内装用部品。

【請求項 19】 該顔料の濃度がほぼ 1.0%～1.94%である請求項 15 記載の自動車内装用部品。

【請求項 21】 該有機ジイソシアネートが m-テトラメチルキシレンジイソシアネート (TMXDI)、p-テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ジベンジルジイソシアネート、キシレンジイソシアネート (XDI)、3, 3'-ビストルエン-4, 4'-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、水素化MDI、水素化XDI、シクロヘキサンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、これらの混合物及びこれらの誘導体よりなる群から選択される請求項15記載の自動車内装用部品。

【請求項２３】 該ヒンダードアミン光安定剤がビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－１－４－ピペリジニル）セバケートである請求項２記載の自動車内装用部品。

【請求項25】 該ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールがポリ（オキシ-1, 2-エタンジイル）、 α -[3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)

-5- (1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシフエニル] -1-オキソプロピル] - ω -ヒドロキシ及びポリ (オキシ-1, 2-エタンジイル), α -[3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -5-(1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシフエニル] -1-オキソプロピル] - ω -[3-[(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -5-(1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシフエニル] -1-オキソプロポキシ] - (ケミカルアブストラクツNo. 104810-47-1) と300の分子量のポリエチレングリコール (ケミカルアブストラクツNo. 25322-68-3) とのベンゾトリアゾール混合物である請求項24記載の自動車内装用部品。

【請求項２６】 該酸化防止剤が〔テトラキス（メチレン（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシシナメート））メタン〕、〔オクタデシル－３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシヒドロシナメート〕、〔エチレンビス（オキシエチレン）ビス（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルヒドロシナメート）〕及びパノックス８３０（Ｒ．Ｔ．バンデルビルト社）（フェノール化合物、アルキル化ジフェニルアミン及びトリアルキルホスファイトの文連ド）よりなる群から選択される請求項１５記載の自動車内装用部品。

【請求項 27】 該顔料がカーボンブラック、二酸化チタン、コモフタルレッド B P P、フタロシアニブルーレッドシェード、イエローアイロンオキシaid及びキナクリドンバイオレットよりなる群から選択される請求項 15 記載の自動車内装用部品。

【請求項 28】 (a) ポリオール、連鎖延長剤、有機ジイソシアネート、少なくとも 1 種の紫外線安定剤、酸化防止剤、少なくとも 1 種の顔料及びウレタン触媒を金型又は押出機内で反応させてエラストマーを生成させる工程からなり、その際に該紫外線防止剤を 0.25%～2.0%の範囲の濃度で 0.1%～2.0%の範囲の総濃度で存在させ、該酸化防止剤を 0.10%～1.0%の範囲の総濃度で存在させ、該顔料を 0.90%～2.0%の範囲の総濃度で存在させ、これによって該エラストマーが 2450 キロジュールの暴露後に $DE \leq 3.00$ でキセノンアーク人工屋外暴露に耐えることができるようにさせたことを特徴とする、改善された光安定性のポリエーテル／ポリオールをベースとした脂肪族熱可塑性ウレタンエラストマーの製造方法。

【請求項 29】 該紫外線安定剤の比率が 2 : 1 である請求項 28 記載の方法。

【請求項 30】 該紫外線安定剤の濃度が 2.0 %である請求項 28 記載の方法。

【請求項 31】 該酸化防止剤の濃度がほぼ 0.25%
～0.75%である請求項 28 記載の方法。

【請求項 32】 該顔料の濃度がほぼ 1.0%~1.94%である請求項 28 記載の方法。

【請求項33】 該ポリオールが0.02meq/g未満の末端基不飽和を有する請求項28記載の方法。

【請求項34】 該連鎖延長剤が1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ペンタンジオール、3-メチルペンタン-1,5-ジオール、ヘキサジオール、HQEE〔ヒドロキノビス(2-ヒドロキシエチル)エーテル〕、CHDM(1,4-シクロヘキサジメタノール)及びHBPA(水素化ビスフェノールA)よりなる群から選択される請求項28記載の方法。

【請求項35】 該有機ジイソシアネートがm-テトラメチルキシレンジイソシアネート(TMxDI)、p-テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジベンジルジイソシアネート、キシレンジイソシアネート(XDI)、3,3'-ビストルエン-4,4'-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、水素化MDI、水素化XDI、シクロヘキサジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、これらの混合物及びこれら 20 の誘導体よりなる群から選択される請求項28記載の方法。

【請求項36】 該少なくとも1種の紫外線安定剤がヒンダードアミン光安定剤である請求項28記載の方法。

【請求項37】 該ヒンダードアミン光安定剤がビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-1-4-ピペリジニル)セバケートである請求項28記載の方法。

【請求項38】 該少なくとも1種の紫外線安定剤がヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールである請求項28記載の方法。

【請求項39】 該ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールがポリ(オキシ-1,2-エタンジイル), α -[3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロピル]- ω -ヒドロキシ-及びポリ(オキシ-1,2-エタンジイル), α -[3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロピル]- ω -[3-[(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロピル]- (ケミカルアブストラクツNo. 104810-47-1)と300の分子量のポリエチレングリコール(ケミカルアブストラクツNo. 25322-68-3)とのベンゾトリアゾール混合物である請求項38記載の方法。

【請求項40】 該酸化防止剤が〔テトラキス(メチレン(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシシナメート))メタン〕、〔オクタデシル-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート〕、〔エチレンビス(オキシエチレン)ビス(3-*t*-ブチル-4 50

-ヒドロキシ-5-メチルヒドロシナメート)〕及びバノックス830(R.T.バンデルビルト社)(フェノール化合物、アルキル化ジフェニルアミン及びトリアルキルホスファイトのブレンド)よりなる群から選択される請求項28記載の方法。

【請求項41】 該顔料がカーボンブラック、二酸化チタン、コモフタルレッドBPP、フタロシアニンブルーレッドシェード、イエローアイロンお気サイド及びキナクリドンバイオレットよりなる群から選択される請求項28記載の方法。

【請求項42】 (a) ポリオール、連鎖延長剤、有機ジイソシアネート、少なくとも1種の紫外線安定剤、酸化防止剤、少なくとも1種の顔料、及びウレタン触媒を容器内で反応させてエラストマーを生成させ、その際に該紫外線防止剤を0.25%~2.0%の範囲の濃度で0.1%~2.0%の範囲の総濃度で存在させ、該酸化防止剤を0.10%~1.0%の範囲の総濃度で存在させ、該顔料を0.90%~2.0%の範囲の総濃度で存在させ、これによって該エラストマーが2450キログラムの暴露後に $DE \leq 3.00$ でキセノンアーク人工屋外暴露に耐えることができるようにさせ、

(b) エラストマー混合物を注型し、

(c) エラストマー物質を加熱して反応を完了させ、

(d) エラストマーを粉末に細断し又は粉碎する工程からなる、改善された光安定性のポリエーテル/ポリオールをベースとした脂肪族熱可塑性ウレタンエラストマーを注型性球状として製造する方法。

【請求項43】 該紫外線安定剤の比率が2:1である請求項42記載の方法。

【請求項44】 該紫外線安定剤の濃度が2.0%である請求項42記載の方法。

【請求項45】 該酸化防止剤の濃度がほぼ0.25%~0.75%である請求項42記載の方法。

【請求項46】 該顔料の濃度がほぼ1.0%~1.94%である請求項42記載の方法。

【請求項47】 該ポリオールが0.02meq/g未満の末端基不飽和を有する請求項42記載の方法。

【請求項48】 該連鎖延長剤が1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ペンタンジオール、3-メチルペンタン-1,5-ジオール、ヘキサジオール、HQEE〔ヒドロキノビス(2-ヒドロキシエチル)エーテル〕、CHDM(1,4-シクロヘキサジメタノール)及びHBPA(水素化ビスフェノールA)よりなる群から選択される請求項42記載の方法。

【請求項49】 該有機ジイソシアネートがm-テトラメチルキシレンジイソシアネート(TMxDI)、p-テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジベンジルジイソシアネート、キシレンジイソシアネート(XDI)、3,3'

O i nの直径を有するものとしてさらに規定される請求項42記載の方法。

【請求項５９】 ポリオール、連鎖延長剤、有機ジイソシアネート、少なくとも１種の紫外線安定剤、酸化防止剤、少なくとも１種の顔料及びウレタン触媒からなり、該紫外線防止剤を０．２５％～２．０％の範囲の濃度で０．１％～２．０％の範囲の総濃度で存在させ、該酸化防止剤を０．１０％～１．０％の範囲の総濃度で存在させ、該顔料を０．９０％～２．０％の範囲の総濃度で存在させてなる熱可塑性ウレタン材料を押し出してエラストマーを生成させ、該熱可塑性ウレタンエラストマーをフレーク状にし、このフレークに顔料、可塑剤及び酸化防止剤のようなその他の添加剤を添加し、得られた混合物を熔融し、熔融物をオリフィスを通して液体浴中に導いて熔融物を０．００７ｉｎ～０．０４０ｉｎの範囲内の均一な外径を有する微小球体に賦形させる工程からなる、熱可塑性微小球体の製造方法。

【請求項60】 ウレタン材料混合物を0.007in～0.040inの範囲内の直径を有する押出ダイを通して溶融押出し、押出流れを溶融材料として循環水焼炭浴中に導くと共に押出流れを切断して0.007in～0.040inの範囲内の外径を有する微小球体を形成させる請求項59記載の方法。

【請求項61】 請求項59記載の方法の微小球体から製造されたプラスチック物品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】この発明は、一般的には熱可塑性ポリウレタンエラストマーの製造、さらに詳しくは改善された光安定性のポリエーテル／ポリオール脂肪族ウレタンエラストマーの製造に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】連鎖延長剤を併用して二重シアン化金属触媒から製造された低不飽和度ポリオールを熱可塑性エラストマーの製造に使用することがスミス他の米国特許第5,096,993号及び同5,185,420号（これらをここで引用することにより本願明細書に含めるものとする）に開示されている。高分子量ポリオールの製造に二重シアン化金属触媒を使用する以前では、製造された熱可塑性ポリウレタンエラストマーは、その製造に使用されたポリオールの高い末端不飽和度のために余りにも硬質であるというような劣った物理的性質を有していた。

【0003】スミス他の米国特許第5, 096, 993号及び同5, 185, 420号は、0.04meq/g未満の末端基不飽和を有するポリオールを使用して熱可塑性ポリウレタンエラストマー、特に高められた柔軟性を特徴とする熱可塑性エラストマーの製造を記載している。

【0004】これらの熱可塑性エラストマーは、その柔

軟性の故に、自動車内装用部品の製造にしばしば使用される。自動車製造業者は、内装用部品の製造するのに使用されるエラストマーが適切な長期間安定性及び耐紫外線分解性を有すること、またエラストマーが紫外線暴露抵抗に対する特定の製造仕様条件を満たさなければならないことをしばしば指定する。通例、紫外線暴露抵抗に対する製造仕様条件を達成するためには、酸化防止剤、紫外線安定剤及び顔料がエラストマーに添加される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、現在まで、熱や紫外線及び日光に対する暴露をシミュレートする長期間の人工屋外暴露に耐えるための製造業者要件を満たし又はこれを越えることができる軟質熱可塑性ポリウレタンエラストマーは製造されなかった。さらに、2,000以上の分子量を有するポリオール末端基不飽和が予め存在するために、軟質（低ジュロメーター硬度）の脂肪族熱可塑性ウレタンエラストマーは乾燥した注型性の粉末又は球状粒子の形態では入手できなかった。

【0006】

【課題を解決するための手段】

発明の概要

本発明は、ポリオール、連鎖延長剤、有機ジイソシアネート、紫外線安定剤、酸化防止剤、顔料及びウレタン触媒の反応生成物からなる光安定性のポリエーテル／ポリオールをベースとした脂肪族熱可塑性ウレタンエラストマーを提供する。さらに詳しくは、本発明は、紫外線安定剤がヒンダードアミン光安定剤（HALS）とヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールとを含み、しかも1：1～2：1の範囲内の比率で0.1%～2.0%、好ましくは0.5%～2.0%、さらに好ましくは1.0%～2.0%の範囲内の総濃度で存在し、酸化防止剤が0.1%～1.0%の範囲内の総濃度で存在し、顔料が0.90%～2.0%の総濃度で存在し、これによって製造されたエラストマーが2450キロジュールの暴露後にDE（デルタE） ≤ 3.00 でキセノンアーク人工屋外暴露に耐えることができるものである光安定性のポリエーテル／ポリオールをベースとした脂肪族熱可塑性ウレタンエラストマーを提供する。また、本発明は、ポリエーテル／ポリオールをベースとした脂肪族ウレタン熱可塑性エラストマーからの光安定性自動車部品並びにこの熱可塑性エラストマーからの注型性粉末の製造法を提供する。

【0007】本発明は、2450キロジュールの暴露後にDE ≤ 3.00 でキセノンアーク人工屋外暴露に耐えることができるという点で改善された光安定性のポリエーテル／ポリオールをベースとした脂肪族ウレタン熱可塑性エラストマーを提供する。さらに、本発明の光安定性エラストマーは、紫外線安定剤、酸化防止剤及び顔料の臨界的な比率を使用して製造される。斯界におけるこの進歩は、自動車内装用部品のための熱可塑性エラストマ

一の使用が増大している現在の傾向が特に示されるときに、さらには自動車製造業者がより長く持続でき且つずっと光及び熱安定性のままであり得る部品を要求しているときに現れてくる。

【0008】本発明のある種の状況は、一般に知られており、以下の開示から明らかなように、斯界で周知の反応体を使用する。本発明では、使用する紫外線安定剤、酸化防止剤及び顔料のユニークで且つ臨界的に組合せが改善された光安定性ウレタン熱可塑性エラストマーをもたらす。

【0009】従来技術、特に、スミス他の米国特許第5,096,993号及び同5,185,420号により代表されるような従来技術は、二重シアン化金属錯体触媒によって製造された低不飽和度のポリオールを利用して軟質の熱安定性エラストマーを製造する方法を教示している。これらの参照文献は、組成物の総重量を基にして0～約75%の間の量で使用される酸化防止剤、可塑剤、紫外線安定剤、接着促進剤、充填剤及び顔料のようなある種の配合成分の使用を教示している。しかし、これらの文献には、紫外線安定剤、酸化防止剤及び顔料の比率を含めていかなる臨界性も記載されていないし、またこれらの臨界的な比率及び量がエラストマーの人工屋外暴露、即ちキセノンアーク暴露に耐える能力に及ぼす効果について何の記載もされていない。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、自動車製造業者により要求される所望の光安定性及び屋外暴露性を与えるように紫外線安定剤、酸化防止剤及び顔料の臨界的な量に沿って一般に知られたウレタン化学を利用する。

【0011】本発明の熱可塑性エラストマーは、「ワンショット」反応法により製造することができる。「ワンショット」法は、適当な容器において、ポリオール、連鎖延長剤、有機ジイソシアネート、紫外線安定剤、酸化防止剤、顔料及びウレタン触媒を混合し、次いで混合物をほぼ20～30秒間攪拌することを包含する。また、これらのエラストマーは次のように製造することができる。一部のポリオール、酸化防止剤、触媒及びUV／熱安定剤を予備ブレンドする。このブレンドをウレタン注型機の攪拌され加熱されたタンクに添加する。イソシアネートを別の攪拌され加熱されたタンクに入れる。連鎖延長剤／架橋剤を第三のタンクに入れる。顔料マスターバッチを追加のポリオールと共にミキシングヘッドに添加する。成分はそれぞれ所要の計量精度のギアポンプ又はその他のポンプを使用し、適当な流量調整装置により配合のため低圧ミキシングヘッドに送られる。この混合物は、反応を完了させるため温度と速度が制御されたベルト上に注型することができる。室内の異なった領域ではいろいろな温度を維持することができる。

【0012】ウレタン注型機のミキシングヘッドからの混合物は、二軸スクリー押出機のための供給物として

使用することもできる。液体を連続的に反応させるために送り出し、エラストマーを溶融しブレンドするするように種々のスクリュウ区域を設定しすることができ、そして最終の無着色のエラストマーをペレット化のためにストランドダイに供給することができる。また、押出機からの押出物は乾式注型のための所望寸法の球状ビーズを製造するのに使用することができる。また、押出操作は、エラストマーを着色するために乾燥顔料を溶融ブレンドするのに使用することができる。乾燥ブレンド顔料は、適当な量を透明溶融混合物中に計量して入れる側方供給手段を使用して押出機に供給される。側方供給手段の押出量は、押出機の押出量と同期化されよう。

【0013】最後に、ロスインウエイトベルト供給機を使用して計量機を置き換えることができ、成分はブレンド、重合、溶融及び顔料着色操作を達成する二軸スクリュウ押出機のスロートに直接供給されよう。

【0014】本発明の改善された光安定性のポリエーテル／ポリオールをベースとした脂肪族ウレタン熱可塑性エラストマーの製造にあたっては、一般的には、ポリエーテル／ポリオール、ジイソシアネート、連鎖延長剤及びその他の成分が昇温条件下に反応せしめられる。所望の熱可塑性エラストマーを製造するのに好ましい方法は、押出機を利用する連続処理による。別の方法は、「ワンショット」パッチ法で、ポリオール、連鎖延長剤、有機ジイソシアネート、紫外線安定剤、酸化防止剤、顔料及びウレタン触媒を容器内で混合して本発明のエラストマーを生成させることを包含する。次いで、「ワンショット」反応生成物は適当な容器に入れ、成分の反応を完了させるために加熱され、「ワンショット」混合物の重合を行わせ、次いでエラストマーはそのエラストマーの造粒又はペレット化を容易にし且つ促進させるために液体窒素のような非極低温又は極低温法を使用して粉末に細断又は粉碎される。

【0015】粉末又は球状粒子の製造法は、本出願人の米国特許出願第267,252号に記載されている（ここで引用することにより本願明細書に含めるものとする）。エラストマーの粉末又は球状ビーズは、注型性粉末として使用するのに好適なものである。即ち、粉末は成形用具に入れ、加熱して製造業者の物品を形成することができる。エラストマーの指数を変えらるることによって非極低温粉碎が可能になる。この指数とは、NCO含有成分の反応性当量とOH及びNH含有成分の反応性当量との比率である。この変化は、エラストマーの分子量とその固有の靱性を低下させ、重合体を周囲温度で粉碎するのを可能にさせる。重合体は90～99の指数で製造でき、94～98が好ましい範囲である。

【0016】反応体の混合は周囲温度（25℃程度）で行うことができ、次いで得られた混合物は約40℃～約130℃程度の温度、好ましくは約90℃～約120℃の温度に冷却される。

【0017】好ましいポリオール反応体は、ポリエーテルポリオール及びその混合物である。好ましくは、ポリオールは、0.04meq/g未満、好ましくは0.02meq/g未満の末端不飽和度を有するポリオールをもたらす有機金属触媒を使用して製造されるタイプのものである。このようなポリオールの代表的な例は、ポリL255-58（コネチカット州スタンフォードのオーリンコーポレーション社より販売されている）である。ポリL255-28は、4000の概略分子量及び28のヒドロキシル価を有するエチレンオキシドキャップポリ（プロピレンオキシド）ポリオールである。ポリオール成分は、ほぼ40%～70%の範囲の量で存在させることができる。反応において存在するポリオールの好ましい濃度は、40%～60%の間にあり、製造されるエラストマーの硬度を変化させるようにこの範囲内に調節される。

【0018】本発明のウレタン熱可塑性エラストマーの製造に使用することができる連鎖延長剤には、芳香族第二ジアミン又は脂肪族第一若しくは第二ジアミンが含まれるが、これらのいずれも斯界で周知である。エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ペンタンジオール、3-メチルペンタン-1,5-ジオール、ヘキサジオール、HQEE [ヒドロキノビス（2-ヒドロキシエチル）エーテル]、CHDM（1,4-シクロヘキサジメタノール）又はHBPA（水素化ビスフェノールA）も使用することができる。好ましい具体例においては、連鎖延長剤は1,4-ブタンジオールである。1,4-ブタンジオールのような連鎖延長剤は、6%～15%の範囲の濃度で存在させることができるが、好ましくは7%～ほぼ13%の範囲内である。

【0019】好適などんな脂肪族有機ジイソシアネート又はジイソシアネートの混合物も本発明のエラストマー形成法に使用することができる。好適な有機ジイソシアネートの代表的な例としては、m-テトラメチルキシレンジイソシアネート（TMXDI）、p-テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ジベンジルジイソシアネート、キシレンジイソシアネート（XDI）、3,3'-ビストルエン-4,4'-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、水素化MDI、水素化XDI、シクロヘキサジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、これらの混合物及びこれらの誘導体などが含まれる。有機ジイソシアネートは、20%～50%の範囲内の量で存在させることができるが、好ましくはほぼ25%～40%の範囲内の量で存在する。

【0020】紫外線安定剤は、ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-1-4-ピペリジニル）セバケート（ケミカルアブストラクツNo. 41556-26-7、チヌビン292又は765としても知られる。NY

10

20

30

【0023】本発明において有用なウレタン触媒としては、好適などんなウレタン触媒又はウレタン触媒の混合物も本発明のエラストマー形成法に使用することができる。その代表的な例としては、(a) 第三アミン、例えば ZF-20 [ビス-2-(N,N-ジメチルアミノ)エーテル] (ハンツマンケミカル社)、N-メチルモルホリン (ハンツマンケミカル社)、N-エチルモルホリン (ハンツマンケミカル社)、DMEA (N,N-ジメチルエタノールアミン) (ユニオンカーバイド社)、ダブコ (1,4-ジアザ [2.2.2] オクタン) (エープロダクツ社) など、(b) 有機酸と各種の金属、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、Al、Sn、Pb、Mn、Co、Ni 及び Cu との塩類、例えば酢酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ヘキサノ酸カルシウム、酢酸第一錫、オクタン酸第一錫など、(c) 4 価の錫の有機金属誘導体、3 価及び 5 価の As、Sb 及び Bi の有機金属誘導体、鉄及びコバルトの金属カルボニルなどが含まれる。有用な有機錫化合物は、カルボン酸のジアルキル錫塩、例えばジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジラウリル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジアセテートなどを包含する。好ましい触媒は、BiCat 8、BiCat 12、BiCat V 及び Coscat 83 である。BiCat 物質はシェファードケミカル社の製品である。Coscat 83 は、キャスケム社の製品である。BiCat 8 及び 12 は、次の一般式

(ここで、Yはカルボン酸塩官能基であり、Zは酸素であり、 $m+n+2q=3+2p$ である)を有するカルボン酸ビスマスとカルボン酸亜鉛との混合物である。BiCatV及びCoscat83はネオデカン酸ビスマスである。これらの触媒は、ほぼ0.1重量%~0.3重量%の範囲内、好ましくはほぼ0.15重量%~0.25重量%内の総濃度で存在する。

【0024】増大された紫外線安定性及び人工屋外暴露抵抗を有する自動車内装用部品は、斯界で周知のように、処女エラストマーが自動車内装用部品に押出され成形される押出機を利用する連続処理によって製造することができる。別法として、前記の注型性粉末エラストマーを金型に添加し、加熱して自動車内装用部品を製造することができる。

【0025】本発明の他の観点によれば、微小球体を回

転注型に使用するのに好適な 0.007 in ~ 0.040 in の粒度範囲で形成させることができる。このような方法においては、所定装入量の材料が、遠心機のアーム上に保持された中空金型内に入れられる。遠心機は、材料装入物を金型の内部表面の全てに平等に流れさせるようにアームを駆動させるモーターを有する。金型は、熱可塑性微小球体が金型の内部表面の全てに平等に流れるながら熱可塑性微小球体を溶融させるように加熱されて金型上に均一な厚みの外殻が形成される。金型と外殻が冷却され、金型が開かれて外殻が最終仕上げ部品又は最終仕上げ用のほぼ正味の部品として取り出される。この方法は、前記のように材料を溶融押出することによって形成される熱可塑性微小球体を準備する工程を包含する。一つの好適な例として、表 1 に示すように、NB REF 1000-108-1 に従って製造された熱可塑性微小球体が含まれた。本発明の溶融押出された熱可塑性微小球体を形成するのに使用される各種の成分の量は、回転成形、スラッシュ成形或いは熱可塑性粒子が加熱された表面上で溶融されてその上にスキン又は外殻を形成させるその他の既知の粉末注型法のいずれかによって製造すべき部品に左右される。得られた粒子は、0.007 in ~ 0.040 in の直径を有する。この方法は、最終仕上げ製品の重量に相当する装入量の熱可塑性微小球体を密閉された中空の加熱された金型に置き、その材料を遠心的に溶融状態で流動させて加熱された金型表面に相当する形状となし、然る後、遠心的に成形された部品を冷却し、それを密閉中空加熱金型から取り出す工程を包含する。

【0026】本発明の他の観点に従えば、0.007 in ~ 0.040 in の粒度範囲で形成された前記の微小球体は、スラッシュ成形に使用するのに好適である。このような方法においては、過剰装入量の材料が装入又は粉末ボックス内に置かれる。このボックスは、適当なヒーター又は空冷システムにより加熱又は冷却される注型表面によって一部形成されるキャビティを有する金型に接続される。ボックスが金型に接続されたならば、ボックスと金型は、過剰量の材料が金型キャビティ内に投入されるように逆転にされる。典型的なスラッシュ成形装置は、本出願人に係る米国特許第 4,722,678 号、同 4,878,827 号及び同 4,056,941 号に記載されている。上記の米国特許は、金型キャビティの注型表面上に投入される材料の層の上に材料の静圧を維持することを包含する。加熱システムが加熱された空気を提供する（その他の好適なヒーター、例えば米国特許第 4,389,177 号のホットオイルヒーター又は同 4,979,888 号に示されるような電気ヒーターが本発明で使用するのに好ましい）。注型表面は、熱可塑性溶融押出微小球体が注型表面の全面に平等に流れるときにそれを溶融させるように加熱され、その表面上で上層の材料の静圧によって圧縮される。これは、スキン

内の孔の目視による域値以下である低多孔度を有する注型表面上に均一な厚みの外殻を形成させるのに広範な微小球体粒度を使用するのを可能にさせることがわかった。本発明のための目視による域値は、以下のように決定される。5 分の円弧の鋭角（文字の頂部から目と合致する焦点までと文字の底部から目と合致する焦点までとからできる角度）で 20 ft 離れて正常な視力 20/20 の人は、8.7 mm (0.3425 in) の高さの文字を見分けることができる。20/15 の視力の人は、6.52 mm (0.2566 in) の高さの文字を見分けることができ、また優れた視力 20/10 の人は 4.35 mm (0.1712 in) の高さの文字を 20 ft 離れて見分けることができる。16 in の距離から微小格子模様を見る視力 20/13 の人は、0.35 mm (0.01379 in) の最大分解分離能を有しよう。これよりも近い距離についての参照例はなかったけれども、本出願人は極めて鋭い視力を有する人は直径が 0.0068 in の孔を見分けることができると理論づけた。

【0027】本発明は、この域値以下の多孔度と通常はこれよりも少ない細孔と 0.003 in 未満の直径を有するスキンを生成させる。

【0028】金型キャビティは、本出願人に係る米国特許第 4,621,994 号、同 4,623,503 号及び同 5,106,285 号に示されているように、適当な空冷又は液冷システムによって冷却される（これらをここで引用することにより本願明細書に含めるものとする）。外殻は同時に冷却され、粉末ボックスと金型キャビティは、この金型が開かれて外殻を最終仕上げ部品又は最終仕上げのためのほぼ正味の形状部品として取り出すように分離される。この方法は、前記のように、材料を溶融押出することによって形成された熱可塑性微小球体を準備する工程を包含する。

【0029】熱可塑性ウレタンエラストマー用の慣用の離型剤は、粉末注型では動かない。慣用の物質は、エラストマーが射出成形されるときに十分に働く。慣用の離型剤は、射出成形法によって許容できるエラストマーの高い溶融粘度及び低い金型温度の故に射出成形に対しては働く。これは離型剤をより冷たい成形面に優先的に移動させる。しかし、粉末注型の間は、成形面は熱く、粉末はそれが成形用具の表面上に置かれるまでは冷たい状態にある。成形面の温度は、高い射出圧が射出プロセス中に使用される間はざらざらした表面を複製するように低い粘度と高い湿潤度を提供させる。さらに、注型金型温度は、次いで取り出しのために液相を固体に変換させるのに十分に低下される。慣用の離型剤は内部離型機能を達成するように表面に移動する機会ほとんどない。本発明のエラストマーの場合には、離型剤は熱可塑性ウレタン (TPU) 粉末と後ブレンドされた。これらの粉末は、ウレックス又はヘンシェルミキサーのような強

力ミキサーにおいて離型剤の乾燥と分散を達成するように約 200°F の温度まで混合した。合成樹脂、グリセリド及び有機酸誘導体の縮合生成物と有機リン酸エステルとの共重合体をさもなくば変性された脂肪酸と緊密に混合してなる特許製品である FR 65 (Mold Wiz INT-FR 65) (NY ウッドサイドのアクセルプラスチックリサーチ社) を使用すると、それは粒子を湿潤させた。この方法は、前記のように、材料を溶融押出によって形成される熱可塑性微小球体を準備する工程を包含する。この目的に対しては鉱油も使用できるが、FR 65 がより乾燥した粉末を与えるものと思われる。

【0030】さらに、本発明のエラストマーは、外殻を注型するのに使用することができる。脂肪族熱可塑性エラストマーを押出し、ガラ (Gala) 水中ペレット化装置を使用してペレット化することによって形成されたミニビーズ及び球状粒子は、粉末について使用したのと同じ装置を使用して外殻として首尾よく注型することができた。ミニビーズの所期ロットについての粒度分布を付属物件 5 に示す。この分布は、ビニル又は TPU 粉末と相当に異なっている。外殻を注型するのにこの材料を使用して得られた成功は本発明のウレタン組成物の低い溶融粘度のためである。ビーズからわかった利点は、小さい半径と戻りエッジの領域への流れの向上、より容易な洗浄及び装入並びに粒子のかさ密度の増大である。

【0031】最後に、これらの開発の全ては、単一の二軸スクリュウ押出機を使用して顔料着色脂肪族熱可塑性ウレタンエラストマー (TPU) を製造するための機会を与える。また、二軸スクリュウ押出機を使用して着色してない熱可塑性ウレタンエラストマーを製造することができる。これらの物質は、次いで、その他の用途のために第二の押出機又はその他の強力ミキサーにおいて射

出成形用の濃厚顔料又は乾燥／湿潤顔料を使用することによって第二操作で着色される。液状単量体 (ポリオール、連鎖延長剤、酸化防止剤、UV 吸収剤、触媒、イソシアネート) は、ロスインウエイトフィーダーか、容積型ポンプ化又は高精度ウレタン注型機を使用して二軸スクリュウ押出機の供給帯域に導入することができる。材料はウレタンエラストマーを形成させるように反応せしめられる。このエラストマーを溶融させた後、乾燥 (熱及び UV 安定性自動車用等級) 顔料及びその他の添加剤 (酸化防止剤、離型剤など) を反応器の溶融流れに計量投入して所望の色を生じさせることができ、次いで溶融物はペレット化ユニットに供給して使用のためさらに乾燥することができるミニビーズを製造することができた。この方法は、エラストマーを顔料着色させるのに広く行われている取扱い操作を削減させる。材料が経験する熱履歴はコストを低下させ、注型操作のためのより均一な生成物 (ミニビーズ) を与える。

【0032】

【実施例】 下記の実施例は本発明を例示するためのものである。

【0033】 以下に示す表 1 は、前記のように構成された熱可塑性ウレタンエラストマーに対する人工屋外暴露 (キセノンアーク) の結果を例示する。熱可塑性ウレタンエラストマーの試料をキセノンアークランプに当て、暴露のキロジュール量を記録した。表 1 は、本発明に従って製造された熱可塑性ウレタンエラストマーが人工屋外暴露に起因する亀裂もなく DE ≤ 3.00 で 2450 キロジュールの暴露に耐えることができたことを示している。

【0034】

【表 1】

10

20

30

表 1
人工屋外暴露（キセノンアーク）のために
使用した実際の TPU 処方物

成 分	NB REF 1000 108-1	NB REF 1000 108-2	NB REF 1000 108-3
	軟質	中質	硬質
L255-28	59.19	48.66	41.31
1,4BD0	7.81	10.70	12.71
チビン 292又は765	1.34	1.34	1.34
チビン 1130 又は213	0.66	0.66	0.66
イソノックス 1010	0.10	0.10	0.10
BiCAT V	0.20	0.20	0.20
グレー FP 75-45	4.42	4.42	4.42
VPG 1732	0.10	0.10	0.10
合 計	73.82	66.08	60.84
DES W	26.18	33.82	39.16
ポリオール/イソシアネート 合計	100.00	100.00	100.00
指 数	97.40	97.50	97.60
	1.94%顔料	1.94%顔料	1.94%顔料
PTL 参照	21802.00	21939.00	21939.00
キセノン暴露後の引張E	0.30	0.96	0.35
暴露和ジュール	1454.00	1492.00	1492.00
キセノン暴露後の引張E	0.18	0.81	0.29
暴露和ジュール	1951.00	1931.00	1931.00
キセノン暴露後の引張E	1.43	0.33	1.08
暴露和ジュール	2460.00	2556.00	2556.00
結 果		亀裂発生	
キセノン暴露後の引張E	2.16	1.32	2.48
暴露和ジュール	3085.00	3056.00	3056.00
キセノン暴露後の引張E		2.09	3.06
暴露和ジュール		3508.00	3508.00
受領時の 低温亀裂	3/3, 合格	3/3, 合格	3/3, 合格
PTL 参照	21804.00	21938.00	21983.00
低温振れ -22 °F	3/3, 合格	3/3, 合格	3/3, 合格
引張強さ PSI	926.00	1201.00	1066.00
伸び %	342.00	205.00	97.00
引裂強さ PPI	228.00	295.00	243.00
比 重	1.08	1.06	1.08
ATL 参照	21476.00	21476.00	
GMフォグランプ 110°C	99.60	99.20	
	燃焼速度 = 0.65in/min PTL21801		

【0035】表2は、熱可塑性ウレタンエラストマーの人工屋外暴露（キセノンアーク）に耐える能力に対する低レベルの2種の酸化防止剤の使用、紫外線吸収剤の使用並びに低顔料レベルの使用の効果を例示する。表2は、亀裂なしにDE≤3.00で2450キロジュール

のキセノンアーク暴露よりも大きい人工屋外暴露要件を達成するためには紫外線吸収剤の存在の必要性を例示している。

【0036】

【表2】

表 2

人工屋外暴露（キセノンアーク）に対する2種の酸化防止剤の低レベル、
UV吸収剤の不使用及び低顔料レベルの効果

成 分	NB REF 1000 29-1	NB REF 1000 29-2	NB REF 1000 30-1	NB REF 1000 30-2	NB REF 1000 31-1
L255-28	54.940	54.940	53.600	53.600	51.890
L220-56					
1,4BD0	9.770	9.770	9.530	9.530	9.220
クセノン292 又は 765					
クセノン1130又は 213					
イソナフタス 1010	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
イソナフタス 1076	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400
COSCAT 83	2.210	2.210	4.560	4.560	4.560
グレート FP 75-45	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
レフト FP 73-550	68.420	68.420	69.190	69.190	70.170
ロキオール G71S	31.580	31.580	30.810	30.810	29.830
合計	98.000	98.000	98.000	98.000	98.000
DES W	1% 顔料	1% 顔料	1% 顔料	1% 顔料	2% 顔料
指数	21031.000	21030.000	21031.000	21031.000	21031.000
PTL 参照					
キセノン暴露後のデルタE	452.000	648.000	452.000	452.000	452.000
暴露 + ロジュール	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格
結果	亀裂発生	亀裂発生	亀裂発生	亀裂発生	亀裂発生
受領時の低温亀裂	3/3, 合格	21033.000	3/3, 合格	3/3, 合格	3/3, 合格
PTL 参照	21032.000	21033.000	21032.000	21032.000	21032.000
低温振れ -22 °F	3/3, 合格	3/3, 合格	3/3, 合格	3/3, 合格	3/3, 合格
引張強さ PSI	1111.000	1038.000	1048.000	806.000	754.000
伸び %	380.000	315.000	333.000	220.000	163.000
引張強さ PPI	380.000	336.000	314.000	258.000	214.000
比重	1.003	1.013	1.027	0.917	0.903
ATI 参照	21032.000	21037.000	21030.000	21047.000	21046.000
GM フォグラフ 110 °C	95.900	不合格	不合格	不合格	不合格

【0037】表3は、0.50%の総紫外線吸収剤レベル及び2.0%以上の顔料レベルで人工屋外暴露（キセノンアーク）に対する、ヒンダードアミン光安定化紫外線吸収剤とヒドロキシフェニルベンゾイミダゾール紫外線吸収剤との1:1の比率の効果を例示する。表3に例示されるように、これらの量の成分を有して製造された

40 熱可塑性エラストマーは亀裂なしでDE ≤ 3.00で2450キロジュールよりも大きいキセノンアーク暴露の人工屋外暴露要件を達成するのに失敗した。

【0038】

【表3】

表 3

人工屋外暴露（キセノンアーク）に対する、0.50%の総UV吸収剤
レベル及び高顔料レベルでのUV吸収剤の1：1の比率の効果

成 分	NB REF 1000 60-1	NB REF 1000 61-1
L255-28	56.12	55.250
1.4BDO	8.20	8.120
チビン 292	0.25	0.250
チビン 1130	0.25	0.250
イソナックス 1010	0.10	0.100
COSCAT 83	0.20	0.200
グー FP 75-45	4.30	8.520
ロキソール G70S	0.10	0.100
合 計	75.52	72.780
DES W	27.48	27.220
指 数	98.00	98.000
PTL 参照		
キセノン暴露後のデルタE		
暴露キロジュール	1402.00	1402.000
結 果	不合格	不合格
	亀裂	亀裂
受領時の 低温亀裂	3/3. 合格	3/3. 合格
PTL 参照	21384.00	21396.000
低温振れ -22 °F	3/3. 合格	3/3. 合格
引張強さ PSI	812.00	813.000
伸び %	193.00	230.000
引裂強さ PPI	160.00	184.000
比 重	1.08	1.093
ATL 参照	21273.00	21279.000
GMWガラス 110°C	98.40	97.800

【0039】表4は、人工屋外（キセノンアーク）暴露
に対する、ヒンダードアミン光安定化剤（HALS）と
ヒドロキシフェニルベンゾイミダゾールとの2：1の比
率での総紫外線吸収剤濃度の臨界性及び効果を例示す
る。表4に示されるように、ほぼ2.0%の総濃度で紫
外線吸収剤が2：1の比率であった本発明に従って配合
された熱可塑性エラストマー（NB REF1000
（108-1）として参照される）は亀裂なしにDE≤ 40
3.00で2450キロジュールよりも大きいキセノン
アーク暴露の人工屋外暴露要件を達成する熱可塑性エラ

ストマーを生じたが、ほぼ1.0%の総濃度で紫外線吸
収剤が2：1の比率であった類似の熱可塑性エラストマ
ー（NB REF1000（110-1）として参照さ
れる）は亀裂なしでDE≤3.00で2450キロジュ
ールよりも大きいキセノンアーク暴露の人工屋外暴露要
件を達成するのに失敗した熱可塑性エラストマーを生じ
た。

【0040】

【表4】

表 4

人工屋外暴露（キセノンアーク）に対する、HALS/ベンゾトリアゾールの
2：1の比率での総UV吸収剤濃度の効果

成 分	NB REF 1000 110-1	NB REF 1000 108-1
L255-28	59.82	59.19
1,4BDO	7.90	7.81
チピノ 292又は 765	0.67	1.34
チピノ 1130 又は 213	0.33	0.66
BiCAT V	0.20	0.20
クレー FP 75-45	4.42	4.42
VP 1732	0.10	0.10
合 計	73.54	73.82
DES W	26.46	26.18
ポリオール/イソシアネート 合計	100.00	100.00
指 数	97.30	97.40
PTL 参照	22028.00	21802.00
キセノン暴露後のデルタE	1.13	0.30
暴露キジュール	1391.00	1454.00
キセノン暴露後のデルタE	0.53	0.18
暴露キジュール	2016.00	1951.00
結 果	亀裂	
キセノン暴露後のデルタE	1.49	1.43
暴露キジュール	2516.00	2460.00
結 果	停止	
キセノン暴露後のデルタE		2.16
暴露キジュール		3085.00
受領時の 低温亀裂	3/3, 合格	3/3, 合格
PTL 参照	22027.00	21804.00
低温振れ -22 °F	3/3, 合格	3/3, 合格
引張強さ PSI	874.00	926.00
伸び %	218.00	342.00
引裂強さ PPI	261.00	228.00
比 重	1.08	1.08
ATL 参照		21476.00
GMのグラフ 110°C		99.60
		燃焼速度 =
		0.65in/min
		PTL21801

【0041】表5は、熱老化要件を満たすように増加された酸化防止剤の重要性を例示する。表5からわかるように、酸化防止剤の存在は、熱可塑性エラストマーの耐

熱性を明らかに増大させる。

【0042】

【表5】

【表6】

表 5

24.8°FでのTPUの亀裂までの時間
開始：1994年2月9日、午前10.10
終了：亀裂までの時間

開始者：D.ラバルト 現在：V.カステロ	フック # 1064-23 プロジェクト # 60010	フォム物品：1/4" MILES 1466-7PCF及JDUC-107A 6-7PCF		
スキンの形成場所 ATC12"x12"		色 中間色/グラファイト	酸化防止剤なし	亀裂までの時間 スキンの形成 192 時間 / スキン + フォム 192 時間
1. 1068-21B 対照例 スキンは168時間で亀裂を生じてはなかった。 スキン+フォム MILES 146, DUC 107Aは192 時間で亀裂を生じてはなかった。				27
2. 1068-21A スキンは492 時間でも亀裂を生じてはなかった。 スキン+フォム MILES 146, DUC 107Aは492 時間で亀裂が生じた。	ATC12"x12"	中間色/グラファイト	酸化防止剤あり	492 時間 492 時間
3. 1010-150-1 スキンは492 時間でも亀裂を生じてはなかった。 スキン+フォム MILES 146, DUC 107Aは492 時間で亀裂が生じた。	ATC12"x12"	ダークグレー-#9780	DL 1013	492 時間で亀裂なし
4. 1010-150-2 スキンは492 時間でも亀裂を生じてはなかった。 スキン+フォム MILES 146, DUC 107Aは492 時間で亀裂が生じた。	ATC12"x12"	ダークグレー-#9780	DL 1011	亀裂なし
5. SPRAY URETHANE スキンは492時間で亀裂が生じた。 スキン+フォム MILES 146, DUC 107Aは492 時間で亀裂が生じた。	ATC12"x12"	ダークグレー-#9780	DL 1011	492 時間で亀裂なし
6. 1068-21B スキンは216 時間で亀裂を生じた。 スキン+フォム MILES 146, DUC 107Aは240 時間で亀裂を生じた。	ATC12"x12"	中間色/グラファイト	酸化防止剤なし	216 時間 240 時間
7. 1068-21A スキンは468時間で亀裂が生じた。 スキン+フォム MILES 146, DUC 107Aは468 時間で亀裂が生じた。	ATC12"x12"	中間色/グラファイト	酸化防止剤あり	468 時間 492 時間
8. 1068-21A スキンは468 時間で亀裂が生じた。 スキン+フォム MILES 146, DUC 107Aは492 時間で亀裂が生じた。	ATC12"x12"	中間色/グラファイト	酸化防止剤あり	468 時間 492 時間

特開平8-325348

28

表 5 (続き)

9. 1068-21	ATC-フエルト-オールド CH	中間色/グラファイト	酸化防止剤あり 強固なフォーム	-----	良好
スキンフォーム DUC 107A は 492 時間で 良好であった。					
10. 1058-68 BOB B00TH*	ATC-グラブドッグ LH	中間色/グラファイト	酸化防止剤あり	444 時間	-----
スキンは 444 時間で 光沢斑点を有し、その光沢斑点内に 亀裂があった。					
スキンは 468 時間で 光沢斑点を有し、その光沢斑点内に 亀裂があった。					29

* 1064-7-2+0.5% イルカノックス 1010 はフック #1068-21 に変更。

ドンブリストントック LH LP のフック #1058-68

* この試験の 今後の 作業は 0.75% の 酸化防止剤を TPU 粉末に 添加して再度行う。
全 707A-4 は 24 時間で 良好であった。

(16)

特開平 8-3 2 5 3 4 8

30

【0043】本発明を例示的に説明したが、ここで使用した用語は限定よりもむしろ説明のためのものであると理解されたい。本発明の多くの修正及び変更が前記の説明から可能である。しかし、それらはいずれも本発明の範囲内にあるものである。

10

20

30